

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 2000-063112

(43)Date of publication of application : 29.02.2000

(51)Int.Cl.

C01B 31/02

D01F 9/127

(21)Application number : 10-225470

(71)Applicant : JAPAN SCIENCE &  
TECHNOLOGY CORP  
CENTRE NATL DE LA RECH  
SCIENTIFIQUE  
IIJIMA SUMIO  
YUDASAKA MASAKO  
KOMI FUMIO  
TAKAHASHI KUNIMITSU  
KUMAGAI MIKIRO  
BANDO TOSHIHARU  
SUENAGA KAZUTOMO

(22)Date of filing : 25.07.1998

(72)Inventor : IIJIMA SUMIO  
YUDASAKA MASAKO  
KOMI FUMIO  
TAKAHASHI KUNIMITSU  
KUMAGAI MIKIRO  
BANDO TOSHIHARU  
SUENAGA KAZUTOMO  
CHRISTIAN COLLIEX

**(54) PRODUCTION OF MONOLAYER CARBON NANOTUBE****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To economically and efficiently obtain homogeneous single-layer carbon nanotubes through a simple method by irradiating the carbon target containing a small amount of metal with a high-power carbon dioxide gas laser to effect the carbon gas laser evaporation in an inert gas atmosphere.

**SOLUTION:** In this production, the carbon target substance and the atmospheric inert gas do not need to be heated. As an inert gas, are cited Ar, He or a variety of other gases, The carbon target substance may contain a small amount of metal as a catalyst, for example, graphite containing Fe, Co, Ni, Pt, Pd, Rh or the like, and is placed in a vessel. The gas pressure in the vessel caused by introduction of the inert gas is preferably set to, for example, 104-105 Pa. The high-pressure CO<sub>2</sub> gas laser beam is desirably a continuous wave laser with an output power of 800-1,500 Watts. The laser beam can be irradiated almost at the rectangle to the target surface or at an angle less than 90 degree.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is high power CO<sub>2</sub> to the carbon target matter which mixed the little metal into inert gas atmosphere. The manufacture method of the monolayer carbon nanotube characterized by irradiating gas laser light and performing carbon laser evaporation.

[Claim 2] The manufacture method of the claim 1 which irradiates a laser beam, without heating the carbon target matter and atmosphere inert gas.

[Translation done.]

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] Invention of this application relates to the manufacture method of a monolayer carbon nanotube. In more detail, by the simple equipment means, invention of this application is efficient and relates the monolayer carbon nanotube structure which has the fine structure of a nano meter scale to the improved new manufacture method which can be manufactured as what was moreover excellent in quality.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the carbon matter which has the fine structure of a nano meter scale attracts attention as a carbon nanotube, fullerene, a nano capsule, etc. The application to electronic material with these carbon matter new as nano structure graphite (graphite) matter, a catalyst, an optical material, etc. is expected.

[0003] It is begun and provided by the artificer of this application about the carbon nanotube of these. The thing of the monolayer of this carbon nanotube has the unique structure where the monolayer graphite film which has the thickness of a carbon atom constitutes a pipe (tube)-like form. Conventionally, as a manufacturing method of this monolayer carbon nanotube, the arc discharge method and the elevated-temperature laser evaporating method are learned. However, there were the following troubles which should be improved in these conventional methods.

[0004] In the case of the arc discharge style, the structure of the monolayer carbon nanotube which carbon matter other than a monolayer carbon nanotube, for example, an amorphous carbon etc., is generated simultaneously, and is obtained had first the fault of becoming heterogeneous. On the other hand, the elevated-temperature laser evaporating method is excellent the selectivity of a product, and in respect of [ method / arc discharge ] homogeneity. However, by this method, the carbon target matter which contains a metal a little is placed into the quartz tube installed in the electric furnace heated to about 1200-degree C high temperature, in inert gas atmosphere, several nanoseconds pulse width and the Nd:YAG pulse laser light of about 10 Hertz of pulse frequencies are irradiated, and monolayer carbon nanotubes are collected as some soot-like matter generated in gas. Thus, by the conventional method, about 1200 degrees C since heating of high temperature was extremely indispensable, the manufacturing installation became what consists of complicated and special structure and a material, and since the monolayer carbon nanotube generated was \*\*ed) by the elevated temperature, there was a problem that heat conversion was not avoided. And since irradiation of a laser beam was pulse irradiation, there was a problem that there were restrictions in improvement in the generation efficiency of a monolayer carbon nanotube again.

[0005] Then, employing the feature of the conventional laser evaporating method as above efficiently, it cancels the fault, and is excellent in economical efficiency, and invention of this application makes it the technical problem to offer the new manufacture method which can generate a homogeneous monolayer carbon nanotube efficiently by the simple means.

[0006]

[Means for Solving the Problem] It is high power CO<sub>2</sub> to the carbon target matter which mixed the little metal into inert gas atmosphere as that to which invention of this application solves the technical problem as above. The manufacture method of the monolayer carbon nanotube characterized by irradiating gas laser light and performing carbonaceous laser evaporation is offered.

[0007] Moreover, invention of this application also offers the method of irradiating a laser beam, without heating the carbon target matter and atmosphere inert gas in the above-mentioned method.

[0008]

[Embodiments of the Invention] Although invention of this application has the feature as above-mentioned, it explains the gestalt of the operation below. as the carbon target matter which irradiates a laser beam in this invention first -- a conventional method -- the same -- the little metal as a catalyst, for example, Fe, Co, nickel, Pt, Pd, and Rh, and ..... etc. -- matter, such as mixed graphite (graphite), is used This carbon target matter will be placed into a container. In this case, adoption of the special means for heating to the high temperature of 1200 degrees C like before does not have the need. It is because heating the carbon target matter and a controlled atmosphere does not have the need in the method of this invention.

[0009] Although inert gas is introduced and atmosphere is made inactive into a container, the inert gas in this case may be various kinds of things including rare gas, such as Ar (argon) and helium (helium). Inert gas is good also as a synthesis atmosphere which you may make it collect the monolayer carbon nanotubes which circulate and generate the inside of a container by the flow of this gas, or introduced inert gas.

[0010] As for the gas pressure in the container by introduction of inert gas, it is desirable to be referred to as 104 - 105 Pa. The laser beam which irradiates the carbon target matter is set to the manufacture method of this invention, and it is high power CO<sub>2</sub>. It is considering as gas laser light. This CO<sub>2</sub> As for gas laser, as the output, it is desirable 200-2000W, and to be 800-1500W more preferably and to consider as the thing of continuous oscillation.

[0011] CO<sub>2</sub> Although it is different with conditions, such as an output of gas laser, and ambient gas pressure, a laser beam can be irradiated to the front face of the carbon target matter from the direction which inclined to less than 90 degrees as an angle from the position which intersects perpendicularly mostly, or an orthotomic. Since it is necessary to heat neither a target nor a controlled atmosphere, a manufacturing installation can be simplified and it excels in the above manufacture methods of the monolayer carbon nanotube by this invention economically. Moreover, since the monolayer carbon nanotube formed is not ~~\*\*~~(ed) by the elevated temperature, heat conversion can be prevented. Therefore, a homogeneous monolayer carbon nanotube is obtained. Furthermore, it is CO<sub>2</sub>. Since continuous oscillation of the laser can be carried out by high power, it can improve monolayer carbon nanotube yield sharply compared with the conventional pulse method.

[0012] Hereafter, an example is shown and the method of this invention is explained in more detail. Of course, this invention is not limited to the following examples.

[0013]

[Example] the inside of a container -- as a catalyst metal -- nickel -- 1.2at(s)% -- the mixed

carbon target matter was placed, and as inert gas, Ar (argon) was circulated so that an ambient pressure might serve as  $6 \times 10^4$  Pa. The temperature was made into the room temperature, without the carbon target matter and a controlled atmosphere heating.

[0014] It is CO<sub>2</sub> to this carbon target matter from the direction which intersects perpendicularly to the front face. Gas laser light was irradiated. Irradiation time could be 2 seconds. CO<sub>2</sub> As a gas laser light, it shall have the following property.

appearance force: -- diameter of 1000W laser light beam: -- carbon laser evaporation arose by irradiation of this laser beam 2mm, and the monolayer carbon nanotube was obtained as soot-like matter

[0015] What has the following structure as a monolayer carbon nanotube was mainly generated.

Merit The diameter of a \*\*:1-10 micrometer tube: The edge of 1-2nm tube is closed.

[0016] A thing homogeneous as the monolayer carbon nanotube obtained at the temperature of 1200 degrees C by the conventional elevated-temperature pulse laser evaporation is CO<sub>2</sub>. It was generated at the room temperature by using laser.

[0017]

[Effect of the Invention] Since it is necessary in the method of invention this application to heat neither a target nor a controlled atmosphere, a manufacturing installation can be simplified and it excels economically, as explained in detail above. Moreover, since the monolayer carbon nanotube formed is not \*(ed) by the elevated temperature, heat conversion can be prevented. Therefore, a homogeneous monolayer carbon nanotube is obtained. Furthermore, it is CO<sub>2</sub>. Since continuous oscillation of the laser can be carried out by high power, it can improve monolayer carbon nanotube yield sharply compared with the conventional pulse method.

[Translation done.]

**PRODUCTION OF MONOLAYER CARBON NANOTUBE**

Patent  
Number: JP2000063112

Publication  
date: 2000-02-29

Inventor(s): IIJIMA SUMIO; YUDASAKA MASAKO; KOMI FUMIO; TAKAHASHI KUNIMITSU;  
KUMAGAI MIKIRO; BANDO TOSHIHARU; SUENAGA KAZUTOMO; CHRISTIAN  
COLLIEX

Applicant(s): JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY CORP;; CENTRE NATL DE LA RECH  
SCIENTIFIQUE;; IIJIMA SUMIO;; YUDASAKA MASAKO;; KOMI FUMIO;;  
TAKAHASHI KUNIMITSU;; KUMAGAI MIKIRO;; BANDO TOSHIHARU;; SUENAGA  
KAZUTOMO

Requested  
Patent: ☐ JP2000063112

Application  
Number: JP19980225470 19980725

Priority Number  
(s):

IPC  
Classification: C01B31/02; D01F9/127

EC  
Classification:

Equivalents:

**Abstract**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To economically and efficiently obtain homogeneous single-layer carbon nanotubes through a simple method by irradiating the carbon target containing a small amount of metal with a high-power carbon dioxide gas laser to effect the carbon gas laser evaporation in an inert gas atmosphere.

**SOLUTION:** In this production, the carbon target substance and the atmospheric inert gas do not need to be heated. As an inert gas, are cited Ar, He or a variety of other gases, The carbon target substance may contain a small amount of metal as a catalyst, for example, graphite containing Fe, Co, Ni, Pt, Pd, Rh or the like, and is placed in a vessel. The gas pressure in the vessel caused by introduction of the inert gas is preferably set to, for example, 104-105 Pa. The high-pressure CO<sub>2</sub> gas laser beam is desirably a continuous wave laser with an output power of 800-1,500 Watts. The laser beam can be irradiated almost at the rectangle to the target surface or at an angle less than 90 degree.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-63112

(P2000-63112A)

(43) 公開日 平成12年2月29日 (2000.2.29)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード\* (参考)

C 0 1 B 31/02

1 0 1

C 0 1 B 31/02

1 0 1 F 4 G 0 4 6

D 0 1 F 9/127

D 0 1 F 9/127

4 L 0 3 7

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 3 頁)

(21) 出願番号

特願平10-225470

(22) 出願日

平成10年7月25日 (1998.7.25)

(71) 出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(71) 出願人 598107426

センター サントル ナショナル ド ラ

ルシエルシュ シアンティフィックス

フランス 75794 パリス セデックス

16 ミシエル アンジュ 3

(71) 出願人 598107437

飯島 澄男

千葉県我孫子市並木7-3-28-A301

(74) 代理人 100093230

弁理士 西澤 利夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 単層カーボンナノチューブの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 簡便な手段で、経済的に、均質な単層カーボンナノチューブを室温で効率的に製造する。

【解決手段】 不活性ガス雰囲気中において、少量の金属を混入した炭素ターゲット物質に対して高出力CO<sub>2</sub>ガスレーザ光を照射して炭素レーザ蒸発を行う。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 不活性ガス雰囲気中に、少量の金属を混入した炭素ターゲット物質に対して高出力CO<sub>2</sub> ガスレーザ光を照射して炭素レーザ蒸発を行うことを特徴とする単層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項2】 炭素ターゲット物質並びに雰囲気不活性ガスを加熱することなくレーザ光を照射する請求項1の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この出願の発明は、単層カーボンナノチューブの製造方法に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、ナノメートルスケールの微細構造を有する単層カーボンナノチューブ構造体を簡便な装置手段によって高効率で、しかも品質に優れたものとして製造することのできる、改善された新しい製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術とその課題】 近年、ナノメートルスケールの微細構造を有する炭素物質が、カーボンナノチューブや、フラーレン、ナノカプセル等として注目されている。これらの炭素物質は、ナノ構造黒鉛（グラファイト）物質として、新しい電子材料や触媒、光材料等への応用が期待されているものである。

【0003】 このうちのカーボンナノチューブについては、この出願の発明者によって始めて提供されたものである。このカーボンナノチューブの単層のものは、炭素原子の厚さを有する単層グラファイト膜が管（チューブ）形状体を構成するという特異な構造を有している。従来、この単層カーボンナノチューブの製造法としては、アーク放電法や、高温レーザ蒸発法が知られている。しかしながら、これらの従来の方法においては改善すべき以下のような問題点があった。

【0004】 まずアーク放電流の場合には、単層カーボンナノチューブ以外の炭素物質、例えば非晶質炭素などが同時に生成され、また得られる単層カーボンナノチューブの構造は不均質になるという欠点があった。一方、高温レーザ蒸発法は、生成物の選択性や均質性の点でアーク放電法よりも優れている。しかしながら、この方法では、1200℃程度の高温に加熱した電気炉内に設置された石英管内に金属を少量含む炭素ターゲット物質を置いて不活性ガス雰囲気中で、パルス幅数ナノ秒、パルス周波数10ヘルツ程度のNd:YAGパルスレーザ光を照射し、ガス中に発生するすす状物質の一部として単層カーボンナノチューブを回収している。このように、従来の方法では、1200℃程度の極めて高温の加熱が欠かせないため、製造装置は複雑で特殊な構造や素材からなるものとなり、また生成される単層カーボンナノチューブが高温に曝されるために熱変成が避けられないという問題があった。そしてまた、レーザ光の照射

はパルス照射であることから、単層カーボンナノチューブの生成効率の向上には制約があるという問題があった。

【0005】 そこでこの出願の発明は、以上のとおりの従来のレーザ蒸発法の特徴を生かしつつ、その欠点を解消して、経済性に優れ、簡便な手段によって均質な単層カーボンナノチューブを効率的に生成することのできる新しい製造方法を提供することを課題としている。

【0006】

【課題を解決するための手段】 この出願の発明は、以上のとおりの課題を解決するものとして、不活性ガス雰囲気中に、少量の金属を混入した炭素ターゲット物質に対して高出力CO<sub>2</sub> ガスレーザ光を照射して炭素のレーザ蒸発を行うことを特徴とする単層カーボンナノチューブの製造方法を提供する。

【0007】 また、この出願の発明は、上記方法において炭素ターゲット物質並びに雰囲気不活性ガスを加熱することなくレーザ光を照射する方法をも提供する。

【0008】

【発明の実施の形態】 この出願の発明は、上記のとおりの特徴をもつものであるが、以下にその実施の形態について説明する。まずこの発明においては、レーザ光を照射する炭素ターゲット物質としては、従来法と同様に、触媒としての少量の金属、たとえばFe、Co、Ni、Pt、Pd、Rh、……等を混入したグラファイト（黒鉛）等の物質を用いる。この炭素ターゲット物質は、容器内に置かれることになる。この際に、従来のように1200℃という高温に加熱するための特殊な手段の採用は全く必要がない。炭素ターゲット物質、そして雰囲気ガスを加熱することがこの発明の方法においては必要がないからである。

【0009】 容器内には、不活性ガスを導入して、雰囲気を不活性なものとするが、この場合の不活性ガスは、Ar（アルゴン）、He（ヘリウム）等の希ガスをはじめとする各種のものであってよい。不活性ガスは、容器内を流通し、生成する単層カーボンナノチューブをこのガスの流れによって回収するようにしてもよいし、あるいは不活性ガスを導入した閉鎖雰囲気としてもよい。

【0010】 不活性ガスの導入による容器内のガス圧はたとえば10<sup>4</sup>～10<sup>5</sup> Paとすることが好ましい。炭素ターゲット物質に照射するレーザ光は、この発明の製造方法においては高出力CO<sub>2</sub> ガスレーザ光としている。このCO<sub>2</sub> ガスレーザは、その出力としては200～2000W、より好ましくは800～1500Wで、連続発振のものとするのが望ましい。

【0011】 CO<sub>2</sub> ガスレーザの出力や雰囲気ガス圧等の条件によっても相違するが、レーザ光は、炭素ターゲット物質の表面に対し、ほぼ直交する位置ないしは直交線から角度として90度未満まで傾斜した方向より照射することができる。以上のような、この発明による単層

カーボンナノチューブの製造方法では、ターゲットや雰囲気ガスを加熱する必要がないため、製造装置を簡単にすることができ経済的に優れている。また形成される単層カーボンナノチューブが高温に曝されることがないため熱変成を防ぐことができる。したがって均質の単層カーボンナノチューブが得られる。さらにCO<sub>2</sub> レーザは高出力で連続発振させることができるため、従来のパルス法に比べ単層カーボンナノチューブ収量を大幅に改善することができる。

【0012】以下、実施例を示し、さらに詳しくこの発明の方法について説明する。もちろん、この発明は以下の実施例に限定されることはない。

【0013】

【実施例】容器内に、触媒金属としてNiを1.2at%混入した炭素ターゲット物質を置き不活性ガスとしてAr（アルゴン）を雰囲気圧が $6 \times 10^4$  Paとなるように流通させた。炭素ターゲット物質、そして雰囲気ガスは加熱することなく、その温度は室温とした。

【0014】この炭素ターゲット物質に対し、その表面に対して直交する方向よりCO<sub>2</sub> ガスレーザー光を照射した。照射時間は2秒とした。CO<sub>2</sub> ガスレーザー光としては次の特性を有するものとした。

出力：1000W

レーザー光ビーム径：2mm

このレーザー光の照射により炭素レーザー蒸発が生じ、すす状物質として単層カーボンナノチューブを得た。

【0015】単層カーボンナノチューブとして次の構造をもつものが主として生成されていた。

長さ：1～10μm

チューブ径：1～2nm

チューブの端は閉鎖されている。

【0016】従来の高温パルスレーザー蒸発により1200℃の温度にて得られた単層カーボンナノチューブと同質のものが、CO<sub>2</sub> レーザを用いることにより室温で生成された。

【0017】

【発明の効果】以上詳しく説明したとおり、この出願の発明の方法においては、ターゲットや雰囲気ガスを加熱する必要がないため、製造装置を簡単にすることができ経済的に優れている。また形成される単層カーボンナノチューブが高温に曝されることがないため熱変成を防ぐことができる。したがって均質の単層カーボンナノチューブが得られる。さらにCO<sub>2</sub> レーザは高出力で連続発振させることができるため、従来のパルス法に比べ単層カーボンナノチューブ収量を大幅に改善することができる。

#### フロントページの続き

(71) 出願人 598107448  
湯田坂 雅子  
茨城県つくば市山中480番地-82

(71) 出願人 598107459  
小海 文夫  
茨城県つくば市梅園2-14-27

(71) 出願人 598107460  
高橋 邦充  
千葉県野田市七光台344-1 ファミール野田514

(71) 出願人 598107471  
熊谷 幹郎  
千葉県柏市松葉町4-7-5-204

(71) 出願人 598107482  
坂東 俊治  
愛知県名古屋市天白区中平1丁目603番地  
アムール中平601号

(71) 出願人 598107493  
末永 和知  
愛知県豊橋市西口町元茶屋83-16

(72) 発明者 飯島 澄男  
千葉県我孫子市並木7-3-28-A301

(72) 発明者 湯田坂 雅子  
茨城県つくば市山中480番地-82

(72) 発明者 小海 文夫  
茨城県つくば市梅園2-14-27

(72) 発明者 高橋 邦充  
千葉県野田市七光台344-1 ファミール野田514

(72) 発明者 熊谷 幹郎  
千葉県柏市松葉町4-7-5-204

(72) 発明者 坂東 俊治  
愛知県名古屋市天白区中平1丁目603番地  
アムール中平601号

(72) 発明者 末永 和知  
愛知県豊橋市西口町元茶屋83-16

(72) 発明者 クリスチャン コリエックス  
フランス オルセイ セデックス 91405  
キャンパス ドゥ オルセイ ベイスマ  
ント 505 ラボラトリー オブ エミー  
コットン 内

Fターム(参考) 4G046 CA00 CC06 CC09  
4L037 CS03 FA02 FA03 FA04 FA05  
PA01 PA17 PA28 UA20